

3 DEC 2004



REC'D 04 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 30 802.0

Anmeldetag: 08. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Fungizide Mischungen auf Basis von Dithianon

IPC: A 01 N 43/50

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hiebinger

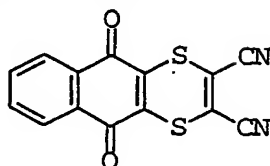
Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

- A) die Verbindung der Formel I

10

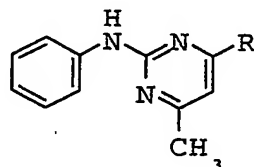


I

und

- B) ein Pyrimidinderivat der Formel II,

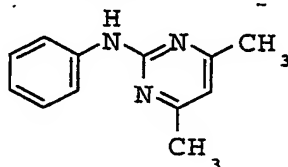
15



II

- 20 in der R für Methyl, Cyclopropyl oder 1-Propinyl steht,
in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Pyrimi-
25 dinderivat II die Verbindung II-1.



II-1

30

3. Fungizide Mischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I
zu der Verbindung II 10:1 bis 1:100 ist.

35

4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die
von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,
Materialien oder Räume mit der Verbindung der Formel I und
40 einer Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.

45

444/02 Ni 8.7.2002

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 2000 g/ha der Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 500 g/ha mindestens einer Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
7. Verwendung der Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer Mischung gemäß Anspruch 1.

Fungizide Mischungen auf Basis von Dithianon

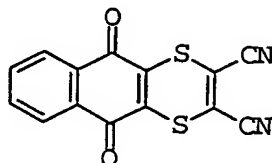
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) die Verbindung der Formel I

10

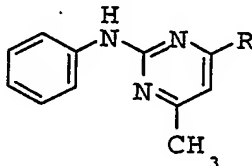


I

15 und

B) ein Pyrimidinderivat der Formel II,

20



II

in der R für Methyl, Cyclopropyl oder 1-Propinyl steht, in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

30

Die Verbindung der Formel I (common name: dithianon) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der GB-A 857 383 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind ebenfalls aus der Literatur bekannt:

Verbindung Nr.	R	common name	Literatur
II-1	Methyl	pyrimethanil	DD-A 151 404
II-2	Cyclopropyl	cyprodinil	EP-A 310 550
II-3	1-Propinyl	mepanipyrim	EP-A 224 339

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

2

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder bei Anwendung der Verbindungen I und II nacheinander Schadpilze besser 5 bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

Üblicherweise kommen Mischungen der Verbindung I mit einem Pyrimidinderivat II zur Anwendung. Unter Umständen können jedoch Mischungen der Verbindung I mit zwei oder mehreren Pyrimidinderiva- 10 ten II vorteilhaft sein.

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen II-1 und II-2.

Die Verbindungen II-1 bis II-3 sind wegen ihres basischen Charak- 15 ters in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jod- 20 wasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressig- 25 säure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Aryl- 30 sulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), 35 wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der 40 zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente 45 der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstums-
5 regulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites
10 Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

15 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

20

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Erysiphe graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula ne-*
25 *cator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,

30 *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora herpo-*
trichoides an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Pseudoperonos-*
pora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und
35 *Verticillium*-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

40 Die Verbindungen I und II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:100, vorzugsweise 1:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:5 angewandt.

- 5 Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 kg/ha.

- Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach
10 Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen II bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200 g/ha.

- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an
15 Mischung von 0,001 bis 100 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 50 g/kg, insbesondere 0,01 bis 10 g/kg verwendet.

- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen
20 I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- 25 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln,
30 Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

- 35 Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- 40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether-
45 und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-

5

- aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
- 5 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
- 10 Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und/oder IIa-f und III oder der Mischung aus den Verbindungen I und/oder IIa-f und III mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- 15 Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.
- 20 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,
- 25 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

- 35 Die Verbindungen I und II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schädlinge, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Aus-
- 40 bringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schädlinge erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen läßt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 5 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blatt-
10 flächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

15

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 20 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
25 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
30 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

35

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %
40

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen
45 Befall auf.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu 5 erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. ("Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20-22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

10

15

20

25

30

35

40

45

Fungizide Mischungen auf Basis von Dithianon

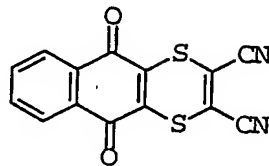
Zusammenfassung

5

Fungizide Mischungen, enthaltend

A) die Verbindung der Formel I

10

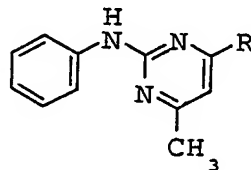


I

und

15

B) ein Pyrimidinderivat der Formel II,



II

20

in der R für Methyl, Cyclopropyl oder 1-Propinyl steht, in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Ver-
25 wendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.